

Universidade Federal de Santa Catarina
Departamento de Química
QUITECH – Grupo de Pesquisa em Quitinas e Aplicações
Tecnológicas

Trabalho de Conclusão de Curso

**Remediação da Acidez e Metais de Águas Contaminadas
pela Mineração de Carvão Utilizando Microesferas de
Quitosana Reticuladas com Tripolifosfato**

Orientador: Prof. Dr. Valfredo T. de Fávere
Aluno: Rogério Laus

Florianópolis, julho de 2004

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Carvão mineral.....	1
1.1.1. Histórico da exploração do carvão em Santa Catarina.....	1
1.2. Efluentes de carvão mineral.....	1
1.3. Drenagem ácida.....	2
1.3.1. Pirita.....	3
1.4. Metais pesados no meio ambiente.....	4
1.5. Biopolímero quitosana.....	5
1.6. Remoção da acidez e metais com tripolifosfato de quitosana.....	7
1.7. Caracterização da modificação química da quitosana por análise térmica....	7
1.7.1. Análises termogravimétricas.....	8
1.8. Isotermas de adsorção.....	8
1.8.1. Isoterma de Langmuir.....	8
2. OBJETIVOS.....	10
2.1. Objetivo geral.....	10
2.2. Objetivos específicos.....	10
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	11
3.1. Instrumentação.....	11
3.2. Reagentes e soluções.....	11
3.3. Coleta da amostra de rio.....	12
3.4. Tratamento da amostra de rio.....	12
3.5. Preparação das microesferas de TPF-QTS.....	12
3.6. Morfologia das microesferas de TPF-QTS.....	13
3.7. Análises de infravermelho.....	13

3.8. Análises térmicas.....	13
3.9. Estudos de neutralização e remoção de ferro e manganês da amostra realizados em batelada.....	14
3.10. Estudos de neutralização e remoção de ferro e manganês da amostra realizados em coluna.....	14
3.11. Determinação de ferro e manganês na amostra por F AAS.....	15
3.11.1. Preparação das soluções padrão estoque de 1000 mg L ⁻¹ de ferro e manganês.....	15
3.11.2. Preparação das soluções padrão de ferro.....	16
3.11.3. Preparação das soluções padrão de manganês.....	16
3.12. Parâmetros operacionais.....	16
 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	 18
 4.1. Análise das concentrações de íons férrico e manganês na amostra.....	 18
4.2. Análise da morfologia das microesferas de TPF-QTS.....	20
4.3. Caracterização do TPF-QTS.....	20
4.4. Estudo da isoterma de adsorção dos íons H ₃ O ⁺	23
4.5. Estudo da remoção de ferro e manganês da amostra.....	25
4.6. Estudo dinâmico de neutralização da amostra.....	27
4.7. Estudo da remoção dos íons férrico e manganês pelo método dinâmico.....	29
 5. CONCLUSÕES.....	 31
 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 32

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Síntese do tripolifosfato de quitosana.....	7
Figura 2: Preparação das microesferas de TPF-QTS.....	13
Figura 3: Sistema utilizado para o tratamento da amostra em coluna.....	15
Figura 4: Cella de fluxo conectada ao eletrodo de vidro utilizado para o monitoramento do pH pelo método dinâmico.....	15
Figura 5: Curva de calibração externa, com padrões de soluções aquosas para ferro.....	18
Figura 6: Curva de calibração externa, com padrões de soluções aquosas para manganês.....	19
Figura 7: Fotomicrografia de MEV (50x) da morfologia da microesfera de TPF-QTS.....	20
Figura 8: Espectro do infravermelho da QTS (a) e TPF-QTS (b) em pastilha de KBr.....	21
Figura 9: Termogramas de TGA da QTS (a) e TPF-QTS (b), sob atmosfera de nitrogênio.....	22
Figura 10: pH versus massa de microesferas de TPF-QTS.....	23
Figura 11: Isoterma de adsorção dos íons H_3O^+ pelas microesferas de TPF-QTS	24
Figura 12: Linearização da isoterma de Langmuir.....	25
Figura 13: Porcentagem de remoção de ferro da amostra.....	26
Figura 14: Porcentagem de remoção de manganês da amostra.....	27
Figura 15: Curva de ruptura para adsorção dos íons H_3O^+ pelas microesferas de TPF-QTS.....	28
Figura 16: Concentração de ferro versus volume de amostra tratada.....	29
Figura 17: Concentração de manganês versus volume de amostra tratada.....	30
Figura 18: Processo de descomplexação dos íons manganês.....	30

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros operacionais utilizados para a determinação da concentração de ferro e manganês na amostra por F AAS.....	17
Tabela 2: Valores de pH e concentrações de ferro e manganês permitidas pelas normas da legislação brasileira.....	20

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
IV	Infravermelho
F AAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Chama
TGA	Análise Termogravimétrica
QTS	Quitosana
TPF	Tripolifosfato
TPF-QTS	Tripolifosfato de quitosana
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente

RESUMO

Quitosana modificada com tripolifosfato na forma de microesferas apresentou alta eficiência para neutralização da acidez, remoção de ferro e manganês de águas contaminadas pela mineração de carvão. O estudo mostrou que o sistema estático apresentou uma capacidade de saturação da superfície de $0,486 \text{ mol H}_3\text{O}^+ \text{ Kg}^{-1}$ e foi mais significativa do que o sistema dinâmico, $0,225 \text{ mol H}_3\text{O}^+ \text{ Kg}^{-1}$. Esta capacidade correspondeu para o sistema estático a neutralização de 152 litros de água por kilograma de microesferas de TPF-QTS; enquanto no sistema dinâmico a neutralização foi de 70,3 litros por kilograma (vazão $1,1 \text{ mL min}^{-1}$). A remoção dos íons férrico do sistema estático revelou que 0,2 g de microesferas de TPF-QTS foram suficientes para elevar o pH de 2,5 para 6,0 e remover aproximadamente 100% de ferro da amostra, enquanto que com 0,4 g de microesferas foi possível remover aproximadamente 90% de manganês. No sistema dinâmico para manter a concentração dos íons férrico abaixo de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ foram necessários 160 mL e 180 mL de amostra com vazões de 2,1 e $1,1 \text{ mL min}^{-1}$, respectivamente; enquanto para manter a concentração dos íons manganês abaixo de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ foram necessário 40 mL e 80 mL de amostra com vazões de 2,1 e $1,1 \text{ mL min}^{-1}$, respectivamente.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Carvão mineral

O carvão é uma rocha sedimentar combustível, constituída de tecidos lenhosos e de celulose, esporos, resinas, ceras, algas, gel, betume, hidrocarbonetos, ou seja, de material heterogêneo, originado de restos vegetais depositados em bacias sedimentares. Neste ambiente, protegido da ação do oxigênio do ar, os restos vegetais sofrem decomposição parcial, seguida de ação bacteriana, bem como de pressões das camadas sobrepostas e de calor (TEIXEIRA, 2002).

As fases de transformação da matéria vegetal em carvão incluem as etapas da turfa, lignito, hulha e finalmente o antracito, onde o grau de carbonificação é maior, consequentemente melhor qualidade do carvão (TEIXEIRA, 2002).

1.1.1. Histórico da exploração do carvão em Santa Catarina

A exploração do carvão na Região Sul de Santa Catarina teve início nas primeiras décadas do século XX, tomando força a partir da II Guerra Mundial, com a criação da Companhia Siderúrgica Nacional e a construção do Lavador de Capivari, no final da década de 40. Em 1970, com a crise do petróleo, a lavra se expandiu, novas áreas foram pesquisadas e novas técnicas de mineração e beneficiamento foram desenvolvidas. Como consequência, as áreas de estocagem de minério e disposição de resíduos foram expandidas e até hoje constituem fontes de poluição hídrica na região. Isto é agravado à medida que não existe tratamento para os efluentes dos lavadores de carvão e tampouco medidas de neutralização da água utilizada no beneficiamento, que são descarregadas nos cursos d'água, de forma direta ou indireta, agravando a poluição dos mananciais hídricos das regiões próximas as jazidas, onde o mineral é explorado (TEIXEIRA, 2002).

1.2. Efluentes de carvão mineral

A exploração de qualquer recurso natural consiste em uma atividade potencial para a produção de efeitos adversos ao ambiente. A mineração de carvão em

especial configura uma situação de risco real para os recursos hídricos, seja durante os procedimentos de lavra, beneficiamento ou disposição de solos e rejeitos. A exposição de rochas e rejeitos de carvão à ação do intemperismo e à geração da drenagem ácida, a partir da solubilização de sulfetos comumente presentes nestes materiais, é responsável pela introdução de substâncias tóxicas no ambiente aquático (TEIXEIRA, 2002).

Os processos de extração, beneficiamento e uso de carvão mineral geram efluentes de elevada toxicidade decorrente do grau de acidez ($\text{pH} < 4,0$), de significativa concentração de metais como Fe, Al, Mn, Cu, Zn e Pb e de sulfatos, bem como, a presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e de fenóis. Esta água representa um perigo significativo para o ambiente, podendo ocasionalmente contaminar o lençol freático e/ou os recursos hídricos, tornando-se uma ameaça aos organismos vivos (FÁVERE *et al.*, 2004).

Atividades relacionadas à exploração, beneficiamento e uso do carvão mineral vêm gerando, desde o século passado profunda alterações ambientais, tornando praticamente inviável a manutenção da vida aquática, ocasionando sérios problemas ambientais, dificultando o desenvolvimento vegetal e provocando o assoreamento dos rios, constituindo-se um dos principais problemas da Região Sul de Santa Catarina (ALEXANDRE and KREBS, 1996; BORM, 1997; OWENS *et al.*, 1994).

As atividades industriais que se utilizam do carvão e dos seus subprodutos como insumos para a produção de bens constituem também fontes potenciais de contaminação das águas superficiais por meio da descarga de efluentes e da lixiviação dos resíduos gerados. Dentre as atividades industriais que utilizam carvão, destacam-se a geração de energia termoeletrônica, de grande importância para o sul do Brasil, a siderurgia e as indústrias química e cerâmica (TEIXEIRA, 2002).

1.3. Drenagem ácida

A drenagem ácida é responsável pela poluição hídrica, que ocorre na maioria das áreas de mineração de carvão, devido às alterações do pH das águas e à consequente liberação de substâncias e elementos-traço, muitas vezes de potencial elevado de toxicidade (TEIXEIRA, 2002).

A mineração de carvão em especial, além de promover a exposição de grandes áreas por intermédio dos processos de lavra a céu aberto, gera uma quantidade enorme de rejeitos depositados em pilhas ou barragens próximas às áreas mineradas. Estes depósitos, ricos em sulfetos, podem se tornar fontes geradoras de drenagem com elevados níveis de metais. A partir de então, os lixiviados podem atingir rios e arroios, provocando uma ampla dispersão dos contaminantes em solução e na forma particulada (TEIXEIRA, 2002).

1.3.1. Pirita

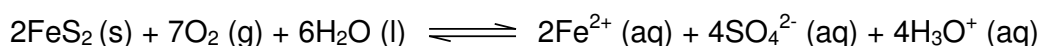
A pirita é reconhecida como a maior fonte de drenagem ácida, porém, esta pode também ser gerada por meio da oxidação de outros sulfetos, tais como a marcassita, pirrotita e calcopirita. Os sulfetos de ferro que predominam em carvões são pirita e marcassita, polimorfos de fórmula química FeS_2 , de mesma razão S/Fe, mas com propriedades cristalográficas muito diferentes. A pirita é isométrica enquanto que a marcassita possui estrutura ortorrômbica (TEIXEIRA, 2002).

A pirita é um subproduto do carvão que, em contato com a água e o ar, oxida, gerando acidez e provoca o que é chamado de drenagem ácida, atingindo o lençol freático e os rios. A água da chuva e o ar agem sobre a pirita provocando uma reação tendo como resultado a formação de ácido sulfúrico e a liberação de metais pesados para a água e gases de enxofre para o ar (TEIXEIRA, 2002).

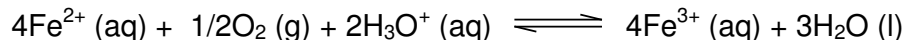
A oxidação da pirita é um processo complexo que inclui diversas reações de oxidação-redução, hidrólise, catálise, formação de íons complexos, controle por solubilidade e efeitos cinéticos (TEIXEIRA, 2002).

Tanto o enxofre quanto o ferro da pirita são submetidos a muitas modificações, devido principalmente às propriedades do ferro. Com a presença de oxigênio e água, inicia-se na pirita um processo de oxidação (TEIXEIRA, 2002).

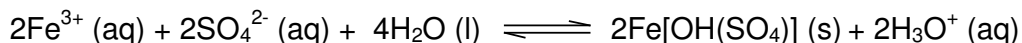
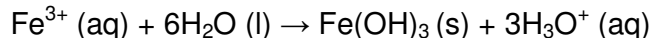
A oxidação da pirita e algumas reações envolvidas na geração da drenagem ácida são descritas a seguir:



O Fe^{2+} sofre uma nova oxidação, passando para a forma insolúvel:



O Fe^{3+} pode também hidrolisar-se resultando em ácido e hidróxido férrico ou sulfato férrico básico:



Estas reações em cadeia promovem a liberação de metais pesados que se encontram associados com a pirita e na matéria carbonosa (TEIXEIRA, 2002).

Outros minerais sulfetados, associados à pirita, também oxidam-se, formando ácido sulfúrico (TEIXEIRA, 2002).

1.4. Metais pesados no meio ambiente

Os metais pesados dentre os vários poluentes existentes têm recebido atenção especial, uma vez que alguns são extremamente tóxicos, para uma grande variedade de organismos, mesmo em quantidades muito baixas, da ordem de mili - ou até mesmo microgramas. De acordo com a Organização Mundial de Saúde (1984), os metais que mais preocupam são o alumínio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio, mercúrio e o chumbo (COSTA *et al.*, 2000).

Os metais são liberados ou transportados em ambientes aquáticos ou terrestres, principalmente sob a forma dissolvida ou como particulados, e podem alcançar altas concentrações, particularmente próximas ao ponto de lançamento dos mesmos. Na forma dissolvida podem apresentar-se como íons simples, quelatos, organometálicos não ionizados ou complexados. As partículas em suspensão podem ser constituídas de compostos como hidróxidos, óxidos, silicatos, e raramente como metais individuais (COSTA *et al.*, 2000).

Cada vez mais se faz presente o estudo de tecnologias para remover metais, pois estes não se decompõem como a matéria orgânica e acabam se acumulando no meio ambiente. Muitos cátions de metais pesados são tóxicos mesmo em quantidades pequenas e, por este motivo, o processo de depuração de águas é caro e economicamente inviável. Devido a estas dificuldades tem sido estudada a utilização de colunas de adsorção que poderiam ser inseridas ao final do processo convencional de tratamento (BARROS *et al.*, 2000).

A recuperação de ambientes aquáticos contaminados com metais e/ou compostos químicos é extremamente complexa e exige um estudo criterioso das fontes poluidoras e dos agentes tóxicos causadores da contaminação para posterior escolha da estratégia adequada para a remediação. Dentre as opções encontra-se a remediação química que se utiliza de um pré-tratamento das águas para correção do pH seguida de tratamento com resinas iônicas, colunas de filtração e processos de adsorção e de floculação (HOESCHELE *et al.*, 1991).

Contudo, estes processos muitas vezes são caros, não são eficientes para remover concentrações residuais de metais e produzem novos resíduos. Desta forma, muitas pesquisas têm sido dirigidas na busca de novas tecnologias de tratamento. Como exemplos, pode-se citar: a busca de novos materiais adsorventes de baixo custo e com melhor capacidade de remoção, a modificação química de materiais adsorventes já existentes, a utilização de microrganismos, utilização de colunas com biomassa, processo biológico, remoção por eletroflotação, e outros (STEPHENSOM and DUFF, 1996).

1.5. Biopolímero quitosana

A quitosana pode ser definida como um copolímero de 2-amino- β (1-4)-2-desoxi-D-glicopirranose e 2-acetamido- β (1-4)-2-desoxi-D-glicopirranose. É obtida a partir da reação de desacetilação da quitina. A quitina é um biopolímero extraído das cascas de crustáceos, principalmente de camarão. A quitosana tem mostrado ser um excelente material para remoção de metais de soluções aquosas. A presença de um percentual elevado de grupos amino distribuídos na cadeia polimérica, confere a este biopolímero características de uma polibase, capaz de neutralizar soluções ácidas e provocar a precipitação de vários íons de metais em efluentes ácidos. Neste caso não seria necessário o pré-tratamento do efluente para correção do pH, o que tornaria o processo de remediação pela quitosana vantajoso do ponto de vista de custos e tempo (MUZZARELLI, 1977; MATHUR and NARANG, 1990; FÁVERE *et al.*, 2004).

A quitosana é insolúvel em água, porém se dissolve em soluções ácidas diluídas tais como ácido acético, ácido fórmico, ácidos minerais, bem como em outros solventes orgânicos, produzindo uma solução viscosa (KIMURA, 2001).

A quitosana apresenta características importantes, tais como: biocompatibilidade, hidrofiliidade, biodegradabilidade, propriedades antibactericidas e bioatividade. Devido suas características e disponibilidade, a quitosana pode ser potencialmente usada em diversas áreas tecnológicas, tais como, tratamento de água e efluentes líquidos industriais, nas indústrias de cosméticos, alimentos e têxtil, uso medicinal e farmacêutico (KIMURA, 2001).

Em pH aproximadamente 3, os grupos amino estão completamente protonados no polímero, isto é, a cadeia polimérica está carregada positivamente, ocasionando sua dissolução. Quando em presença de contra-íons polivalentes, tais como, sulfato e fosfato, haverá uma interação iônica entre as cargas opostas, resultando em aumento de viscosidade da solução. Caso, aumente a concentração do contra-íon polivalente pode ocorrer precipitação (KIMURA, 2001).

A quitosana devido seu caráter catiônico, atua como um polieletrólito, agindo como floculante nos tratamentos de efluentes líquidos e como resina quelante na remoção de metais pesados (JOSUÉ, 2002).

A quitosana tem sido um promissor material polimérico, pois há grande interesse científico devido as suas propriedades e vasto campo de aplicação. Atenção considerável tem sido dada a este biopolímero para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos em efluentes como adsorventes. No entanto, pouco trabalho tem sido relatado na literatura para remoção de metais de soluções aquosas por adsorção por microesferas (FÁVERE, 1994; TSENG *et al.*, 1999; JUANG and SHIAU, 2000; BASSI *et al.*, 2000).

Em estudos anteriores a quitosana demonstrou ser um excelente material para a remoção da acidez bem como a remoção de metais tais como ferro, alumínio, cobre de efluentes de mineração de carvão. A excelente característica do biopolímero de remover metais se deve ao grande número de grupos amino primário com alta atividade para a neutralização da acidez do efluente e consequentemente a precipitação de metais na forma de hidróxidos. Além disso, a estrutura flexível da cadeia do polímero é capaz de adotar configurações adequadas para complexação de íons de metais (LAUS *et al.*, 2002).

1.6. Remoção da acidez e metais com tripolifosfato de quitosana

Uma das mais interessantes características da quitosana é a sua versatilidade para modificações químicas. A quitosana possui um percentual elevado de grupos amino e isto propicia inúmeras modificações químicas da superfície do polímero. A reticulação da quitosana com tripolifosfato previne que o polímero seja dissolvido em meio ácido e introduz grupos fosfatos, o qual possui sítios básicos que poderão interagir com íons H_3O^+ e íons metálicos em solução aquosa podendo aumentar sua capacidade de remediação de ambientes aquáticos contaminados pela mineração de carvão. A figura 1 ilustra o esquema da preparação do tripolifosfato de quitosana (LEE *et al.*, 2001).

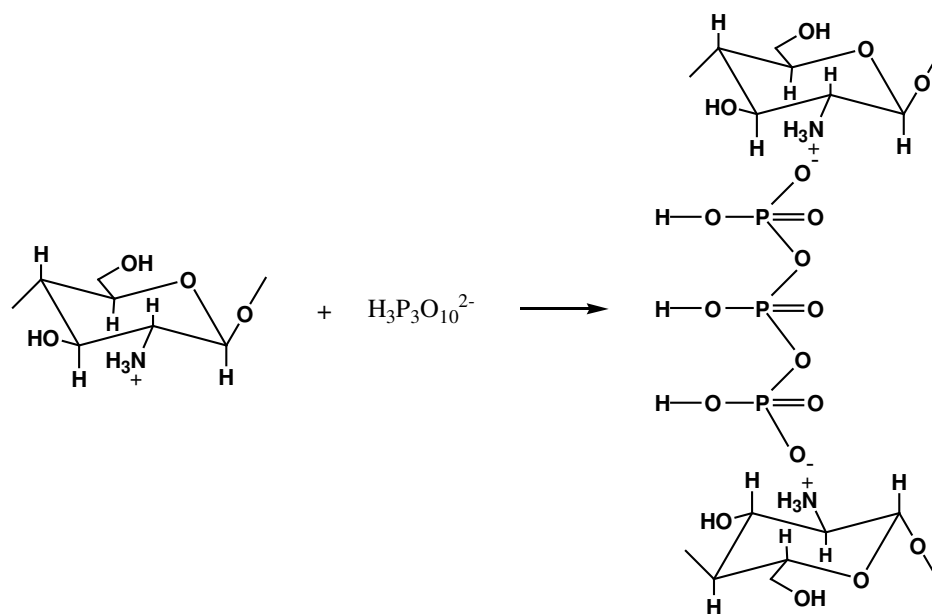


Figura 1: Síntese do tripolifosfato de quitosana.

1.7. Caracterização da modificação química da quitosana por análise térmica

Uma definição geralmente aceita para análise térmica é: “Um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma variação de temperatura controlada e programada” (SKOOG, 2002).

1.7.1. Análises termogravimétricas

A análise termogravimétrica é uma técnica na qual se pode acompanhar as mudanças na massa de uma amostra durante um período de tempo, enquanto varia sua temperatura. Durante o processo, a temperatura é aumentada, mas a taxa de aquecimento da amostra permanece constante. Na prática alguns itens como a evaporação, a sublimação, a decomposição, a oxidação, a redução, podem ser medidos. Um gráfico da massa ou do percentual da massa em função da temperatura ou do tempo é chamado termograma ou curva de decomposição térmica. Talvez a mais importante das aplicações de métodos termogravimétricos esteja no estudo de polímeros. Os termogramas fornecem informações sobre mecanismos de decomposição para diferentes tipos de polímeros. Além disso, os padrões de decomposição são característicos para cada tipo de polímero e, em alguns casos, podem ser usados para propósitos de identificação (JOSUÉ, 2002; SKOOG, 2002).

1.8. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção podem ser obtidas experimentalmente e são representadas de forma gráfica para um componente. Elas apresentam as concentrações de determinados íons tanto na fase sólida quanto em solução num sistema em equilíbrio sob temperatura constante.

A princípio qualquer sólido poderá adsorver certa quantidade de adsorvato, a intensidade ou o grau de adsorção dependerá da temperatura, concentração de adsorvato e a área da superfície efetiva do sólido (adsorvente).

As isotermas de adsorção podem fornecer informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. A isoterma é construída relacionando-se a fração de equivalente do cátion em equilíbrio com a solução contra a fração do mesmo cátion no adsorvente (ADAMSON, 1990).

1.8.1. Isoterma de Langmuir

Langmuir admitiu que a superfície de um sólido em estudo consistiria em um certo número de sítios ativos, sobre os quais ocorreria a adsorção, portanto

energias de adsorção equivalentes. Em um determinado instante, um número de sítios de adsorção encontram-se ocupados pelas moléculas a serem trocadas ou adsorvidas, onde a velocidade de adsorção poderá ser proporcional a concentração do analito na solução, e o número de sítios livres no adsorvedor. A velocidade de dessorção seria proporcional ao número de sítios ocupados.

Portanto, no equilíbrio em estudo a velocidade de dessorção é igual à velocidade de adsorção, onde a adsorção e a dessorção são processos reversíveis (ANDERSON, 1991).

$$V_{\text{ads}} = V_{\text{des}} \quad \text{e} \quad K_1 \cdot C_{\text{eq}} \cdot S_{\text{liv}} = K_{-1} \cdot S_{\text{ocupados}}$$

V_{des} e V_{ads} = Velocidade de dessorção e adsorção, respectivamente

S_{liv} = Sítios livres

S_{ocupados} = Sítios ocupados

C_{eq} = Concentração no equilíbrio

K_{eq} ou $k_{\text{ads}} / k_{\text{des}}$ = Constante de equilíbrio ou $k_1 / k_{-1} = K_{\text{eq}}$.

A partir das considerações acima e utilizando fração molar para expressar a concentração do adsorvato na fase sólido, chega-se a equação de Langmuir:

$$q = \frac{K_{\text{eq}} \cdot C_{\text{eq}} \cdot q_{\text{max}}}{1 + K_{\text{eq}} \cdot C_{\text{eq}}}$$

Onde, q_{max} é a quantidade máxima ou a monocamada de adsorvato no adsorvedor e C_{eq} é a concentração de adsorvato na solução em equilíbrio.

A baixas concentrações a equação de Langmuir obedece à lei de Henry, portanto a expressão na equação Langmuir ficaria, $q = K_{\text{eq}} \cdot C_{\text{eq}} \cdot q_{\text{max}}$, onde $1 + K_{\text{eq}} \cdot C_{\text{eq}} \approx 1$. Em concentrações elevadas a equação de Langmuir ficaria, $q = q_{\text{max}}$ onde $1 + K_{\text{eq}} \cdot C_{\text{eq}} \approx K_{\text{eq}} \cdot C_{\text{eq}}$.

Linearizando a isoterma de Langmuir, obtém-se os parâmetros de adsorção q_{max} e K_{eq} . Um gráfico poderá ser obtido e a partir do coeficiente angular e linear permitirá determinar a quantidade máxima adsorvida e a constante de equilíbrio. A constante de Langmuir é um indicativo da capacidade máxima de adsorção e da energia de adsorção.

$$\frac{C_{\text{eq}}}{q} = \frac{1}{K_{\text{eq}} \cdot q_{\text{max}}} + \frac{C_{\text{eq}}}{q_{\text{max}}}$$

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Este trabalho teve como proposta a utilização do biopolímero quitosana modificado com tripolifosfato na forma de microesferas para neutralizar a acidez e remover metais tóxicos tais como os íons férrico e manganês de amostras de água do Rio Fiorita do município de Siderópolis da Região Sul de Santa Catarina.

2.2. Objetivos específicos

- Preparação de microesferas de tripolifosfato de quitosana (TPF-QTS);
- Análise da morfologia das microesferas de TPF-QTS por microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Caracterização do TPF-QTS por análise de infravermelho (IV) e análise termogravimétrica (TGA);
- Estudos de remoção da acidez da amostra por experimentos em batelada (sistema estático) e coluna (sistema dinâmico);
- Estudos de remoção de ferro e manganês da amostra por experimentos em batelada (sistema estático) e coluna (sistema dinâmico);
- Acompanhar o processo de remediação através da avaliação da concentração do metal na amostra, antes e após o tratamento, utilizando-se espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Instrumentação

As microesferas foram preparadas utilizando-se uma bomba peristáltica, modelo 78016-30 Ismatec. A morfologia das microesferas foi analisada utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo XL 30 Philips.

Para os experimentos de adsorção, foi empregado um banho termostatizado Mini Shaker, modelo MA 832 Marconi. As medidas de pH foram feitas utilizando pH-metro, modelo pH / ion analyzer 350 Corning. As pesagens foram realizadas em uma balança analítica, modelo FA 1604 Shangping Electronic Balance.

As análises de Infravermelho foram realizadas utilizando-se um espectrômetro de infravermelho FT, modelo 16 PC Perkin Elmer.

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando-se um Analisador Termogravimétrico Shimadzu TGA 50, sob atmosfera de nitrogênio.

As concentrações de ferro e manganês foram determinadas por espectrometria de absorção atômica em chama empregando um espectrômetro Varian Spectra AA 50 e lâmpada de cátodo oco HLA 4S nas condições ótimas indicadas pelo fabricante (Tabela 1, página 17).

3.2. Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados são de grau analítico. As soluções foram preparadas empregando-se água destilada. As vidrarias de laboratório foram lavadas com detergente e mantidas em solução de ácido nítrico 1/1 (v/v). A quitosana foi adquirida da empresa Purifarma (SP). O reagente tripolifosfato de pentasódio foi doado pela empresa Copebrás (SP). As soluções padrão de ferro e manganês foram preparadas a partir de soluções Titrisol® - Merck.

3.3. Coleta da amostra de rio

Todas as amostras foram coletadas de um mesmo ponto do Rio Fiorita no Município de Siderópolis / SC - Brasil, cuja atividade de extração de mineração e depósito de carvão é intensa. As amostras foram recolhidas em um frasco plástico de polietileno com volumes de 3 a 5 litros. Posteriormente foram conduzidas em caixas de isopor contendo gelo e posteriormente acondicionadas em geladeiras sob a temperatura de 5 °C. O pH inicial destas amostras era de 2,50.

3.4. Tratamento da amostra de rio

A amostra inicialmente foi filtrada utilizando sistema de filtração a vácuo Advantec MFS acoplado com membrana de 0,45 micrômetros Schleicher & Schuell, com o objetivo de retirar material particulado para posterior determinação por F AAS da concentração de ferro e manganês e em seguida foi submetido a dois tipos de tratamento. No primeiro tratamento os experimentos foram realizados em batelada e no segundo tratamento em coluna.

3.5. Preparação das microesferas de TPF-QTS

A quitosana (3,0 g) foi dissolvida em 100 mL de ácido acético 1 % (v/v). A solução viscosa obtida foi gotejada com auxílio de uma bomba peristáltica acoplada a um banho contendo solução de tripolifosfato 10 % (m/v) as otimizações estequiométricas de quitosana e tripolifosfato foram feitas com o objetivo de formar microesferas geleificadas, após a coacervação em tripolifosfato, as microesferas foram colocadas em repouso por 24 horas. Em seguida foram filtradas e lavadas com água destilada, para remover o excesso de tripolifosfato residual, posteriormente secas e acondicionadas em dessecador. A figura 2 ilustra o esquema de obtenção das microesferas de TPF-QTS.

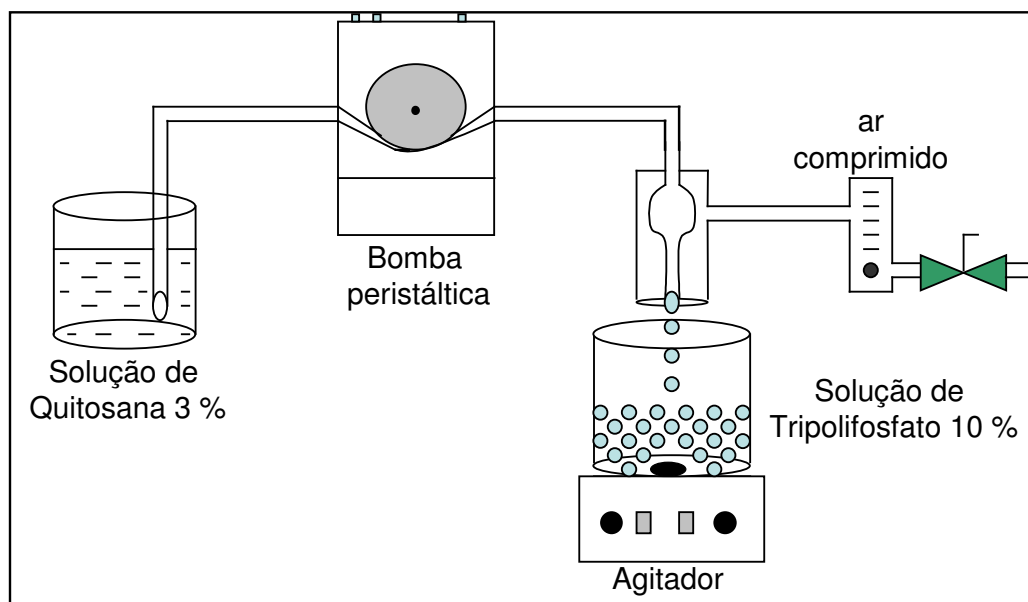


Figura 2. Preparação das microesferas de TPF-QTS.

3.6. Morfologia das microesferas de TPF-QTS

A morfologia e o tamanho médio das microesferas de TPF-QTS foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram colocadas em estabes, recobertas com uma fina camada de ouro e micrografadas. O diâmetro médio das microesferas foi determinado a partir da média de 20 microesferas de TPF-QTS utilizando-se medidas dos eixos vertical e horizontal.

3.7. Análises de infravermelho

Para as análises de infravermelho as microesferas de QTS e as microesferas de TPF-QTS foram trituradas e posteriormente analisadas no espectrômetro de infravermelho na região de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, em pastilhas de KBr.

3.8. Análises térmicas

Objetivando avaliar as características térmicas das amostras em estudo, foram feitas análises termogravimétricas da QTS e do TPF-QTS. As amostras foram colocadas dentro de um cadinho de platina e submetidas a um programa de

temperatura de 25 – 900 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C / minuto, sob atmosfera de nitrogênio.

3.9. Estudos de neutralização e remoção de ferro e manganês da amostra realizados em batelada

Os estudos realizados em batelada foram conduzidos em frascos fechados onde amostras de microesferas de TPF-QTS foram colocadas em contato com 25 mL da amostra durante 10 horas num banho termostatizado a uma temperatura de 30 °C sob agitação de 220 rpm para posterior determinação da concentração remanescente de íons hidrônio (H_3O^+), ferro e manganês. As concentrações de ferro e manganês foram determinadas retirando alíquotas da amostra e lidas no espectrômetro de absorção atômica em chama empregando comprimento de onda em 248,3 nm e 279,5 nm, respectivamente.

3.10. Estudos de neutralização e remoção de ferro e manganês da amostra realizados em coluna

Uma coluna medindo 1,0 cm de diâmetro por 7,0 cm de altura foi empacotada com 2,0 gramas de microesferas de TPF-QTS (figura 3). A concentração de íons H_3O^+ foi monitorada em fluxo. Para tanto, o eletrodo de pH foi acondicionado em uma cela de acrílico especificamente desenvolvida (figura 4) acoplada ao sistema logo após a passagem da amostra pela coluna. O fluxo da amostra foi mantido constante com uma bomba peristáltica com vazões de 2,1 e 1,1 mL min⁻¹. A figura 3 ilustra o sistema utilizado para o tratamento da amostra em coluna.

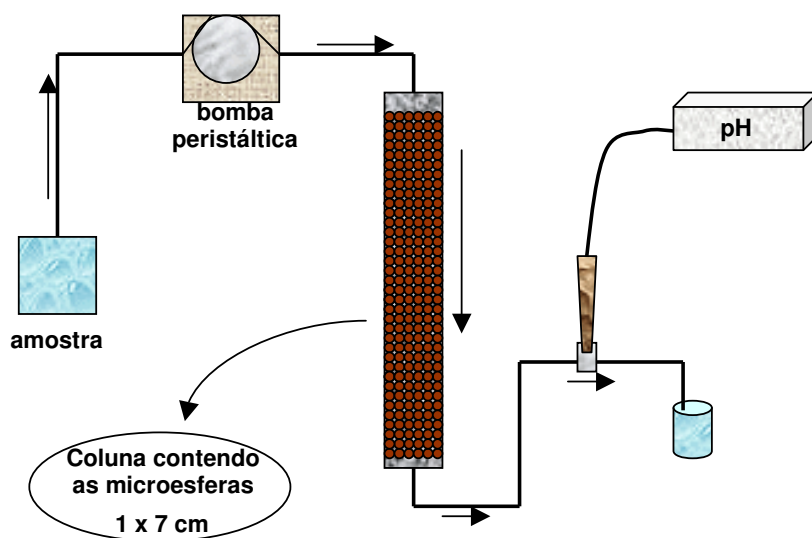


Figura 3. Sistema utilizado para o tratamento da amostra em coluna.

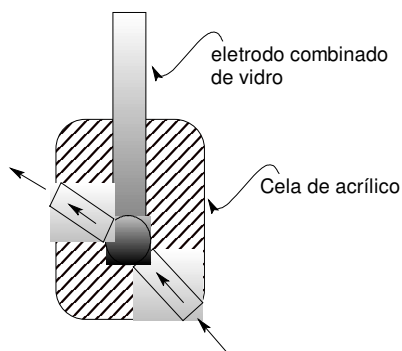


Figura 4. Cela de fluxo conectada ao eletrodo de vidro utilizado para o monitoramento do pH pelo método dinâmico.

3.11. Determinação de ferro e manganês na amostra por F AAS

3.11.1. Preparação das soluções padrão estoque de 1000 mg L⁻¹ de ferro e manganês

As soluções padrão de ferro e manganês foram solubilizadas em um balão volumétrico de 1000 mL e acondicionadas sob refrigeração. A solução padrão estoque foi utilizada para o cálculo das diluições posteriores para as curvas de calibração externa de ferro e manganês.

3.11.2. Preparação das soluções padrão de ferro

Para se obter a curva de calibração externa, foram preparados uma série de soluções padrão, onde foram adicionados alíquotas de 125, 250, 500, 750 e 1000 μL de uma solução padrão estoque de 100 mg L^{-1} de ferro, em balões volumétricos de 25 mL, avolumados com ácido nítrico 1%. Estas soluções contêm respectivamente 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 mg L^{-1} de ferro. Preparou-se o branco (ácido nítrico 1%), em seguida fez-se a leitura dos padrões. Logo após fez-se as leituras das amostras.

3.11.3. Preparação das soluções padrão de manganês

Para se obter a curva de calibração externa, foram preparados uma série de soluções padrão, onde foram adicionados alíquotas de 125, 250, 375 e 500 μL de uma solução padrão estoque de 100 mg L^{-1} de manganês, em balões volumétricos de 25 mL, avolumados com ácido nítrico 1%. Estas soluções contêm respectivamente 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 mg L^{-1} de manganês. Preparou-se o branco (ácido nítrico 1%), em seguida fez-se a leitura dos padrões. Logo após fez-se as leituras das amostras.

3.12. Parâmetros operacionais

As concentrações de ferro e manganês na amostra, antes e após tratamento, foram determinadas em um espectrômetro de absorção atômica em chama, onde foram utilizados os parâmetros operacionais descritos na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros operacionais utilizados para a determinação da concentração de ferro e manganês na amostra por F AAS.

Condições de trabalho	ferro	manganês
Corrente da lâmpada	5 mA	5 mA
Combustível	acetileno	acetileno
Oxidante	ar	ar
Comprimento de onda	248,3 nm	279,5 nm
Largura da fenda espectral	0,2 nm	0,2 nm
Faixa de concentração de trabalho	0,06 – 15 mg L ⁻¹	0,02 – 5 mg L ⁻¹

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise das concentrações de íons férrico e manganês na amostra

O valor do pH inicial da amostra de água foi 2,50 caracterizando um meio extremamente ácido, atribuído à oxidação da pirita (FeS_2) e consequente produção de H_2SO_4 como responsáveis pela acidez dos efluentes de mineração de carvão (FÁVERE *et al.*, 2004).

As concentrações iniciais de ferro e manganês na amostra foram determinadas utilizando-se os resultados obtidos das curvas de calibração externa com padrões de soluções aquosas para ferro e manganês.

A figura 5 representa a curva de calibração externa para ferro.

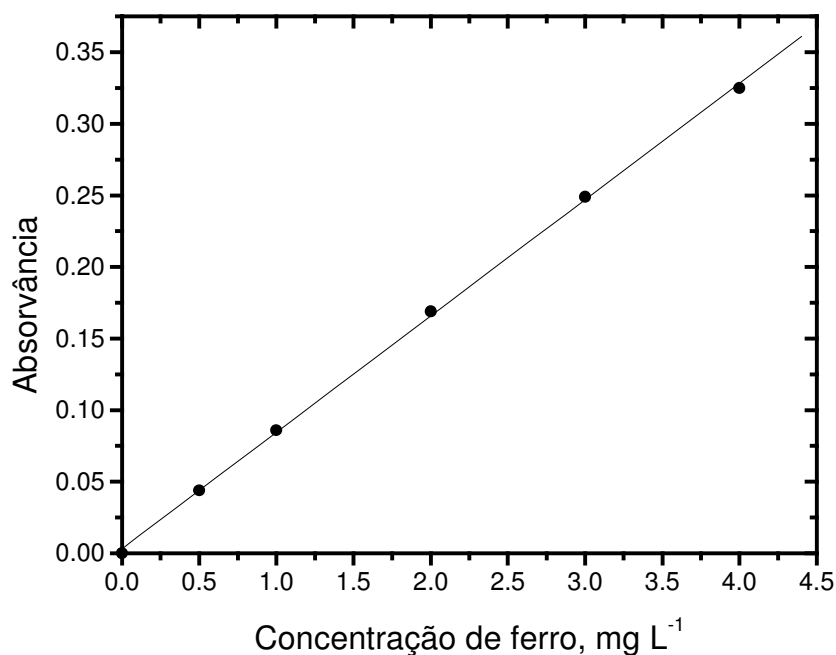


Figura 5: Curva de calibração externa, com padrões de soluções aquosas para ferro.

A reta apresentou a seguinte equação: $Y = A + BX$, onde B é o coeficiente angular da reta (0,08128), A é o coeficiente linear (0,00325). O coeficiente de correlação (R) obtido foi de 0,99976 utilizando programa Linear Fit - Origin 5.0.

Através da equação da reta, a concentração inicial de ferro na amostra coletada no Município de Siderópolis - SC foi de 42,5 mg L⁻¹.

A figura 6 representa a curva de calibração externa para manganês.

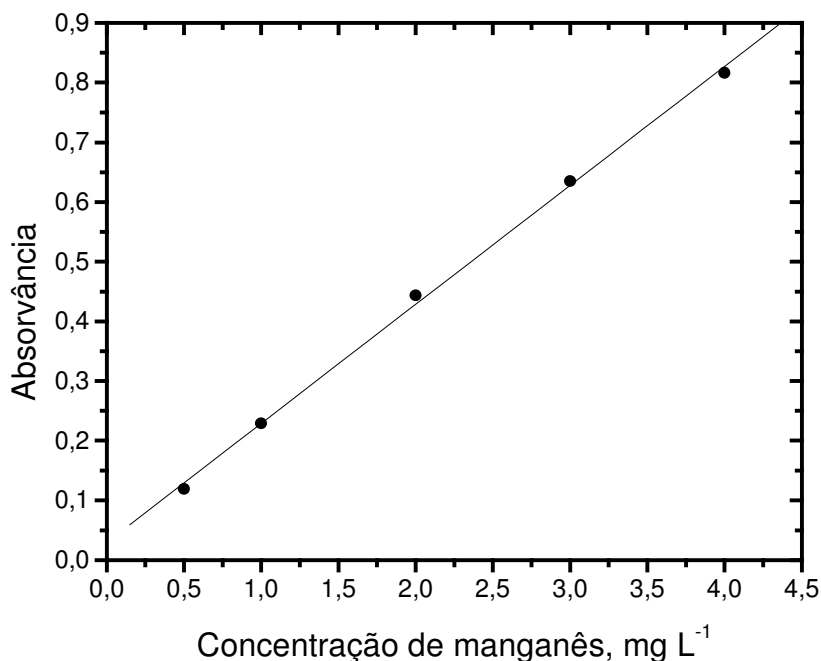


Figura 6: Curva de calibração externa, com padrões de soluções aquosas para manganês.

A reta apresentou a seguinte equação: $Y = A + BX$, onde B é o coeficiente angular da reta (0,19943), A é o coeficiente linear (0,0296). O coeficiente de correlação (R) obtido foi de 0,99924 utilizando programa Linear Fit - Origin 5.0.

Através da equação da reta, a concentração inicial de manganês na amostra de água foi de 12,5 mg L⁻¹.

A partir dos dados apresentados na Tabela 2, observa-se que o valor de pH e as concentrações de ferro e manganês ultrapassam os padrões de qualidade de águas estipulados pela legislação brasileira pela Resolução nº 20 do CONAMA de 1986 (CONAMA, 1992).

Tabela 2. Valores de pH e concentrações de ferro e manganês permitidas pelas normas da legislação brasileira.

Parâmetros	Rio Fiorita, mg L ⁻¹	Res. CONAMA, mg L ⁻¹
pH	2,5	6-9
Ferro	42,5	0,3
Manganês	12,5	0,1

4.2. Análise da morfologia das microesferas de TPF-QTS

A figura 7 ilustra a fotomicrografia por MEV mostrando a morfologia da microesfera de TPF-QTS.

O diâmetro médio das microesferas de TPF-QTS de $0,45 \pm 0,05$ mm foi determinado a partir da micrografia de vinte microesferas, através dos diâmetros dos eixos vertical e horizontal de cada uma.

A partir dos detalhes da superfície externa da microesfera de TPF-QTS foi observado que a mesma se apresentou pouco porosa.

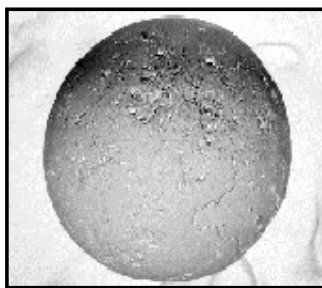


Figura 7. Fotomicrografia de MEV (50x) da morfologia da microesfera de TPF-QTS

4.3. Caracterização do TPF-QTS

Para caracterizar o TPF-QTS foram realizadas análises de IV e TGA.

Os espectros de IV da QTS e do TPF-QTS estão mostrados na figura 8. No espectro (a) as bandas de absorção na região de 3400 cm^{-1} são muito intensas devido às vibrações de OH do biopolímero quitosana; e em 2900 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento C–H. As bandas 1656 cm^{-1} e 1590 cm^{-1} correspondem, respectivamente, às vibrações de estiramento C=O de amida secundária, sendo uma contribuição da quitina, e às vibrações de deformação de intensidade média N–H de amina primária. A banda em 1380 cm^{-1} atribui-se à deformação assimétrica de C-H do grupo CH_3 referente ao grupo acetamido ainda presente na cadeia polimérica em pequena proporção, pois a quitosana não está completamente desacetilada. A banda presente em 1084 cm^{-1} é atribuída a vibração de estiramento vibracional C–O de álcool primário.

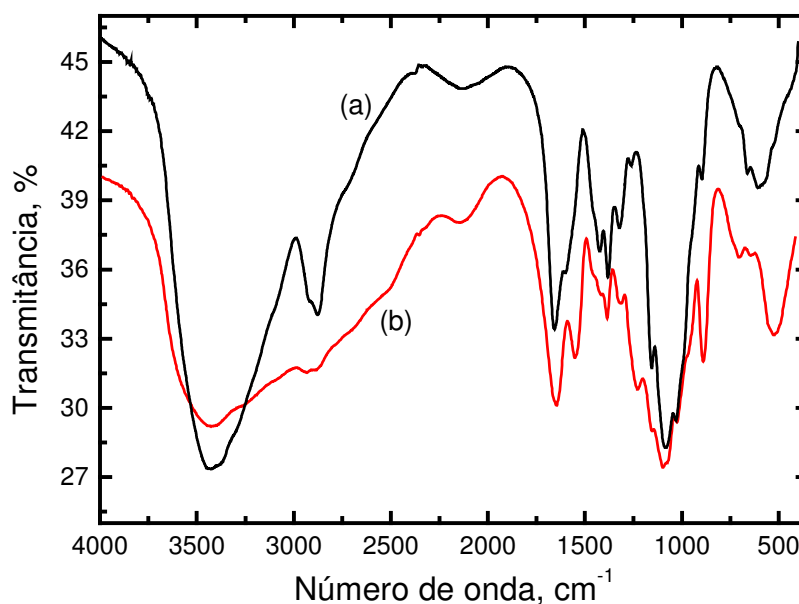


Figura 8: Espectro do infravermelho da QTS (a) e TPF-QTS (b) em pastilha de KBr.

No espectro (b) na região próximo a 3000 cm^{-1} o alargamento é devido a presença dos grupos hidroxilas (OH) do tripolifosfato. A interação do reagente tripolifosfato ocorre através dos grupos amino protonados (NH_3^+) da quitosana, portanto uma interação iônica, o que pode ser evidenciado na região próxima a $1552, 889$ e 527 cm^{-1} relacionados aos grupamentos fosfato.

A análise termogravimétrica permite acompanhar a perda de massa de uma amostra durante um período de tempo, enquanto se varia a temperatura (EWING, 1993).

As análises de TGA feitas com a QTS e o TPF-QTS, revelaram a perda de água e de massa. A figura 9 mostra os termogramas obtidos.

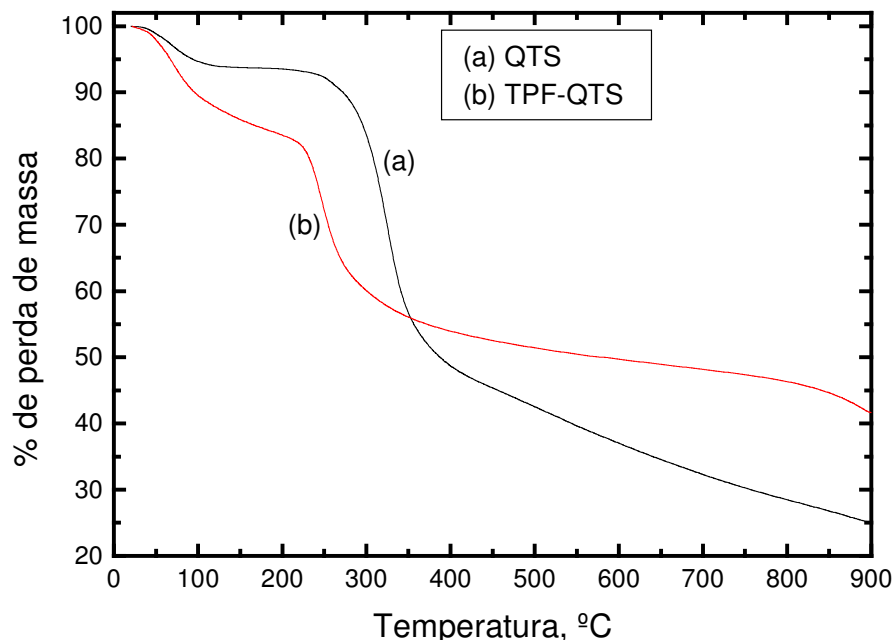


Figura 9: Termogramas de TGA da QTS (a) e TPF-QTS (b), sob atmosfera de nitrogênio.

No termograma de TGA da QTS (a) verifica-se que a temperatura de decomposição foi de 325 °C, correspondendo a uma perda de massa de 65 %. A análise do TGA do TPF-QTS (b) apresentou dois picos: o primeiro em 70,6 °C corresponde a uma perda de massa de 15,56 %, referindo-se à desidratação e o segundo pico em 246,74 °C corresponde a temperatura de decomposição do TPF-QTS com 37,30 % de perda de massa.

Comparando as temperaturas de decomposição das amostras, verifica-se a diminuição da estabilidade térmica do TPF-QTS o que confirma a obtenção de um novo material.

4.4. Estudo da isoterma de adsorção dos íons H_3O^+

A figura 10 ilustra o perfil de pH em função da massa de microesferas de TPF-QTS para adsorção dos íons H_3O^+ . A análise da curva revelou que o pH sofreu variação em função da massa adicionada de microesferas de TPF-QTS. O perfil da curva indica que pequenas quantidades de microesferas, aproximadamente 0,45 g são suficientes para ajustar o pH de 25 mL de amostra de água para valores próximos de 7,0 com um tempo de contato de 10 horas. Os valores de pH da amostra tratada com microesferas de TPF-QTS estão de acordo com valores sugeridos pelo CONAMA (Tabela 2).

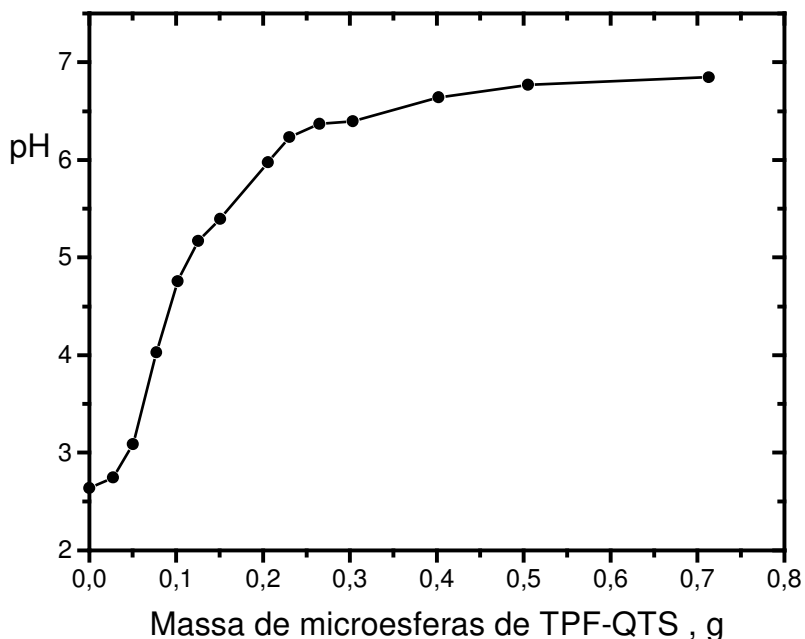


Figura 10: pH *versus* massa de microesferas de TPF-QTS.

A figura 11 ilustra a isoterma de adsorção dos íons H_3O^+ pelas microesferas de TPF-QTS. Os resultados experimentais mostram que a isoterma tem um comportamento típico de uma isoterma de Langmuir, onde os principais sítios de adsorção são os grupos $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10}^{2-}$ do polímero modificado. A protonação destes grupos neutraliza o potencial hidrogeniônico da amostra diminuindo sua acidez.

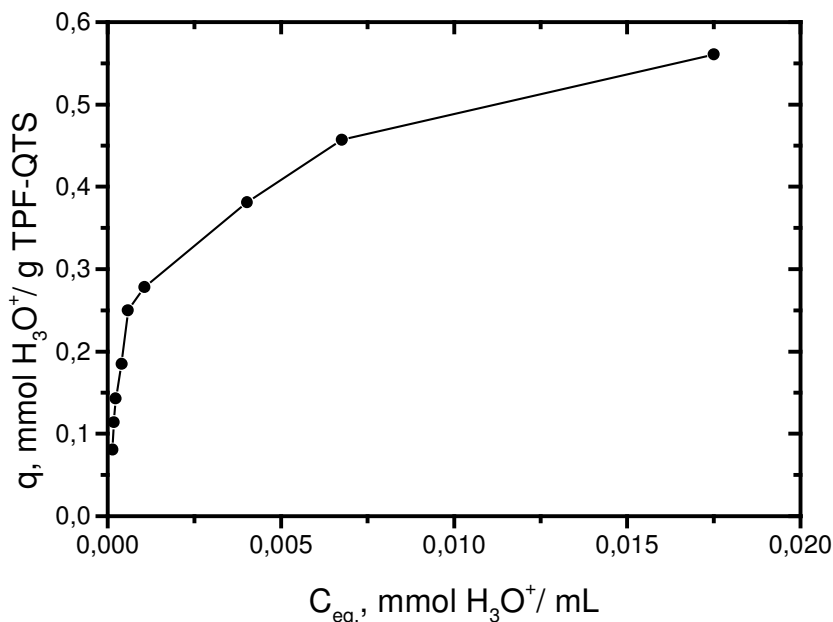


Figura 11: Isotherma de adsorção dos íons H_3O^+ pelas microesferas de TPF-QTS.

Através da linearização da isoterma de Langmuir pode-se obter o gráfico de C_{eq} / q *versus* C_{eq} e posterior determinação da constante de Langmuir e a capacidade máxima para formação da monocamada adsorvente. O coeficiente angular permite a determinação da capacidade máxima e o coeficiente linear a constante de adsorção de Langmuir. O valor da constante de Langmuir e a capacidade máxima de adsorção foram obtidos através linearização (figura 12) da isoterma dos íons H_3O^+ a 30 °C (figura 11). A constante de Langmuir foi de $1,42 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$ mostrando que o adsorvente tem alta afinidade por íons H_3O^+ e a capacidade máxima de adsorção foi de 0,486 mol H_3O^+ por kilograma de microesferas de TPF-QTS. Considerando que o pH inicial da amostra é 2,50, isto é, $3,2 \text{ mmol L}^{-1}$ de íons H_3O^+ ; então 1 kilograma de microesferas poderá neutralizar 152 litros de amostra. Esta capacidade é bastante significativa do ponto de vista ambiental para a neutralização da acidez de águas contaminadas pela mineração de carvão.

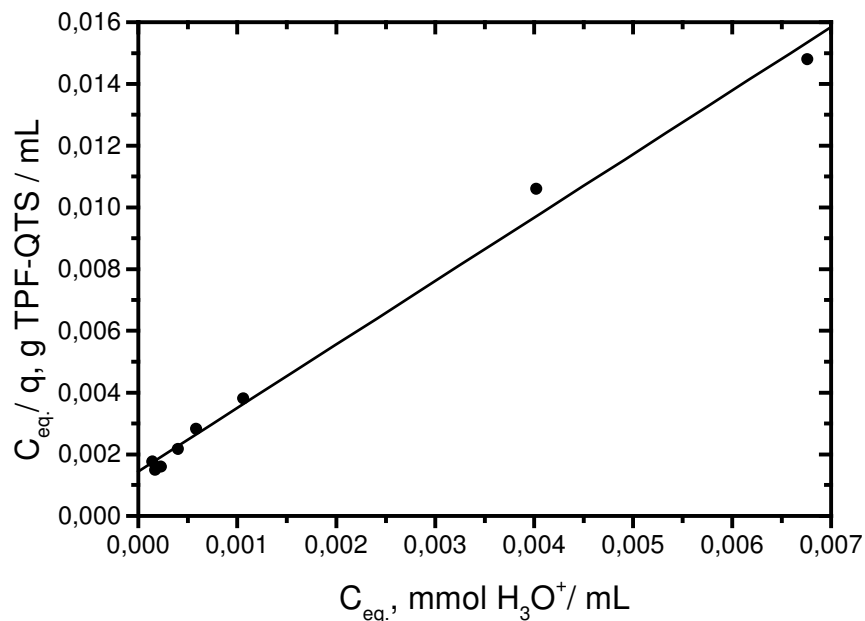


Figura 12: Linearização da isoterma de Langmuir.

4.5. Estudo da remoção de ferro e manganês da amostra

As figuras 13 e 14 ilustram a remoção de metais em experimentos em batelada. Aproximadamente 0,2 g de microesferas de TPF-QTS foram suficientes para elevar o pH de 2,5 para 6,0 e remover praticamente 100 % de ferro em 25 mL de amostra e 0,4 g de microesferas de TPF-QTS foram suficientes para remover praticamente 90 % de manganês em 25 mL de amostra. Este fato se deve, provavelmente, à formação de hidróxidos e/ou óxidos insolúveis devido à elevação do pH em relação aos íons férrico, e pela formação do complexo polímero-metal no caso dos íons manganês, pois para iniciar a precipitação deste íon necessitaria de um pH aproximado de 9,5 (MUZZARELLI, 1977; TSENG *et al.*, 1999).

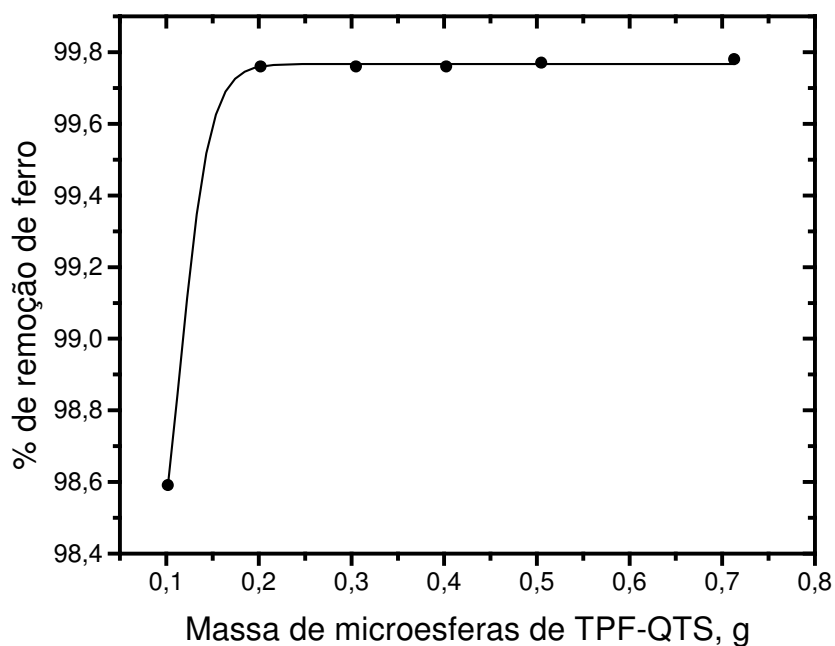


Figura 13: Porcentagem de remoção de ferro da amostra.

Os íons manganês provavelmente estariam sendo complexados pelo tripolifosfato através dos grupos hidroxilas do reagente. Trabalhos anteriores desenvolvidos (FÁVERE *et al.*, 2004), comprovam a eficiência das microesferas de QTS no tratamento da amostra com a elevação do pH e a remoção total de ferro, no entanto permanece a total ineficiência para a remoção dos íons manganês. A adição do tripolifosfato contribui significativamente na remoção dos íons manganês.

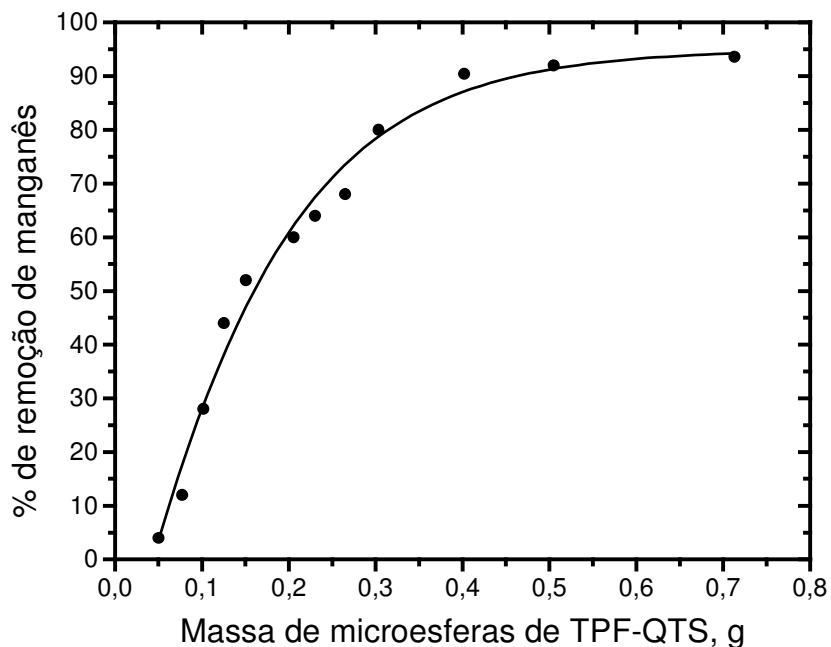


Figura 14: Porcentagem de remoção de manganês da amostra.

4.6. Estudo dinâmico de neutralização da amostra

A figura 15 ilustra o experimento utilizando uma coluna contendo o adsorvente empacotado sobre leito de lã de vidro. O comportamento é típico de uma curva de neutralização e o máximo coeficiente angular, que pode ser obtido pela derivada primeira da curva de neutralização, corresponde a capacidade de neutralização da coluna nos diferentes fluxos. A capacidade de neutralização da coluna foi atingida após a passagem de 93 mL e 141 mL de amostra pela coluna com as vazões de 2,1 e 1,1 mL min⁻¹, respectivamente.

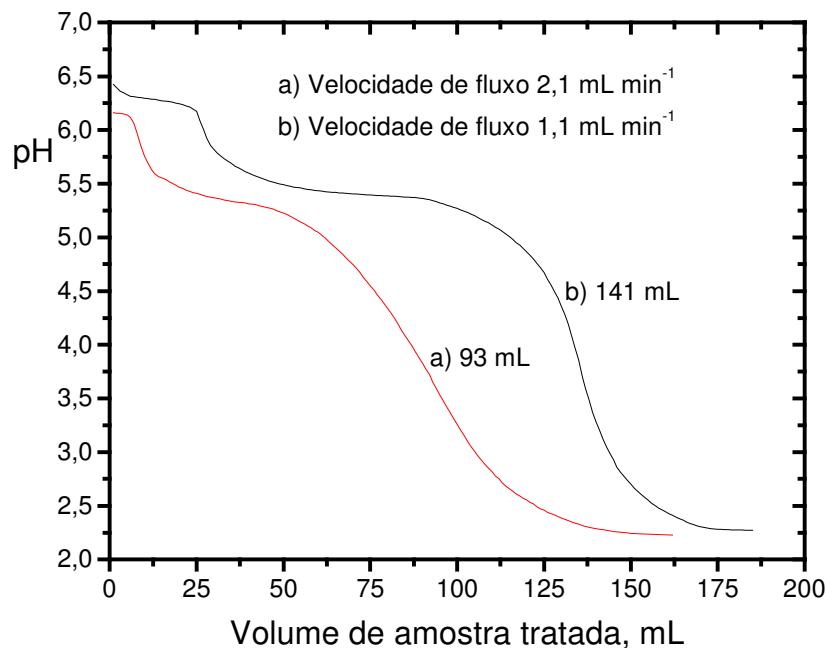


Figura 15: Curva de ruptura para adsorção dos íons H_3O^+ pelas microesferas de TPF-QTS.

A reação de neutralização em fase sólida é lenta devido as características do material adsorvedor, portanto os sistemas estático (batelada) e dinâmico (coluna) possuem diferentes propriedades na cinética de adsorção. No sistema estático o contato da amostra foi suficiente para atingir o equilíbrio da reação, no sistema dinâmico o equilíbrio não é alcançado pelo fato do tempo de contato entre a solução e o sólido depender da vazão de fluxo da amostra na coluna.

Os resultados estáticos e dinâmicos indicam que a capacidade de elevação do pH no tratamento com microesferas de TPF-QTS dispensa a necessidade de uma pré-neutralização da acidez da amostra, a qual é prevista no tratamento convencional, podendo desta forma reduzir tanto o número de etapas necessárias para a remediação dos ambientes aquáticos contaminados pela mineração de carvão, quanto os custos desta remediação.

4.7. Estudo da remoção dos íons férrico e manganês pelo método dinâmico

Os estudos da remoção de ferro pelo método dinâmico (figura 16), foram feitos com o recolhimento de alíquotas após a passagem pela coluna, seguida do monitoramento do pH. Inicialmente nos primeiros volumes a quantidade de ferro foi totalmente removida. A remoção dos íons férrico da amostra está diretamente relacionada ao pH da amostra no estudo dinâmico. Pela Resolução nº 20 do CONAMA, para manter uma concentração de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ de ferro da amostra, a coluna teve a capacidade de purificar 160 mL e 180 mL de água com vazões de $2,1 \text{ mL min}^{-1}$ e $1,1 \text{ mL min}^{-1}$, respectivamente. A partir deste ponto a concentração de ferro da amostra começa a crescer significativamente.

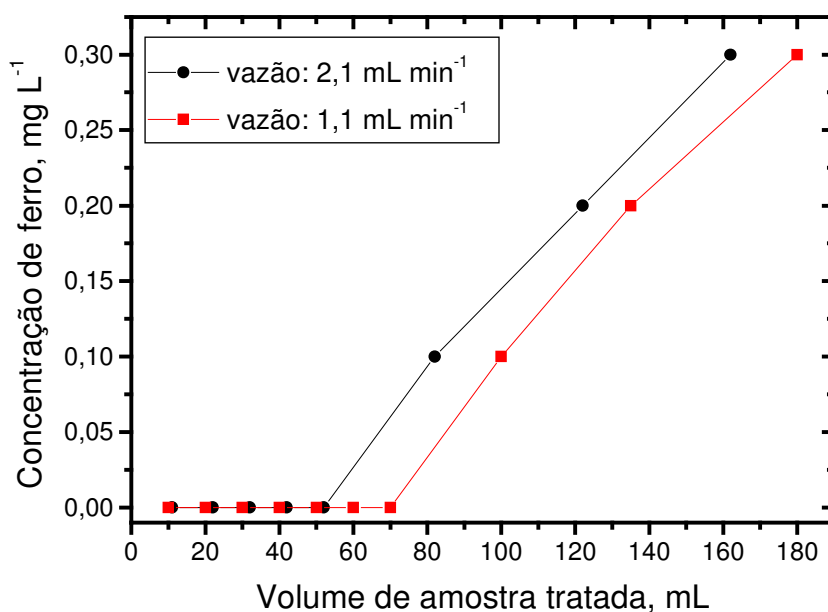


Figura 16. Concentração de ferro *versus* volume de amostra tratada.

O estudo da remoção dos íons manganês pelo método dinâmico apresentou resultados interessantes. No início do experimento os íons manganês estava sendo removido, bem como os íons férrico e a neutralização da acidez da amostra. A concentração inicial dos íons manganês da amostra é aproximadamente $12,5 \text{ mg L}^{-1}$ relativos a um volume de 70 mL (vazão $2,1 \text{ mL min}^{-1}$) e um volume de 110 mL (vazão $1,1 \text{ mL min}^{-1}$) da amostra tratada na coluna (figura 17), neste

momento com a diminuição do pH, observa-se uma elevação da quantidade dos íons manganês durante o recolhimento das alíquotas, extrapolando o valor inicial dos íons manganês da amostra. Isto se deve a pré-concentração no início do tratamento dos íons manganês e processo de descomplexação (dessorção). O modelo proposto para este sistema pode ser visualizado na figura 18.

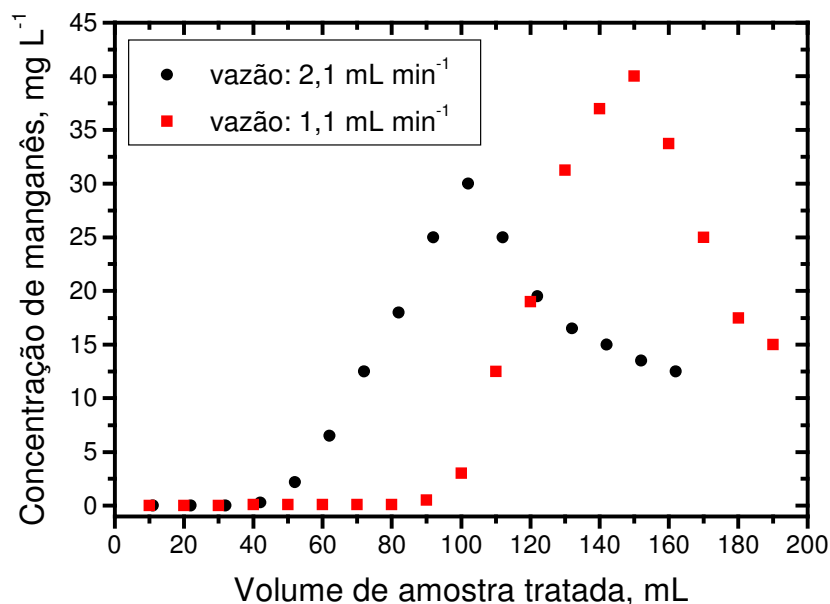


Figura 17: Concentração de manganês *versus* volume de amostra tratada.

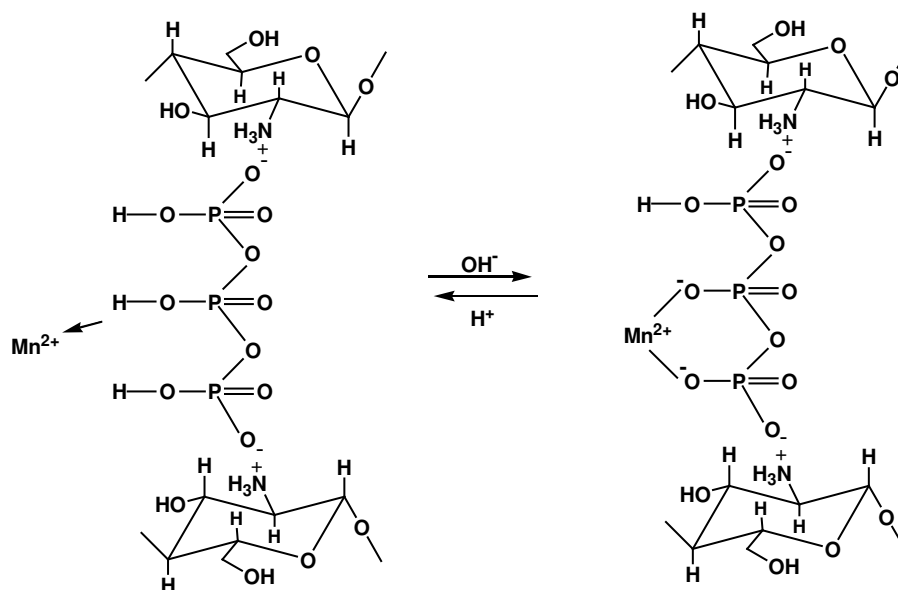


Figura 18. Processo de descomplexação dos íons manganês.

5. CONCLUSÕES

As microesferas de TPF-QTS mostraram ser um promissor material para remediação da acidez e remoção de ferro, manganês de águas contaminadas pela mineração de carvão.

Os resultados obtidos em relação à remoção de ferro e manganês são interessantes, uma vez que são poucas as alternativas existentes para a recuperação de águas com este tipo de contaminação, pelo fato dos íons de metais já estarem em estado estável, o que torna difícil sua incorporação por bactérias e/ou fungos na biorremediação clássica, provocando, também, o problema da bioacumulação destes agentes tóxicos no processo de fitorremediação.

Outra vantagem seria que o processo de tratamento de águas contaminadas pela mineração de carvão utilizando biopolímeros ricos em nitrogênio e fósforo podem ser descartados no meio ambiente, após a dessorção dos metais sem prejuízo para os ecossistemas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A W. **Physical Chemistry of Surfaces**. 5 ed. New York: John Wiley & Sons, p. 613-697, 1990.

ALEXANDRE, N. Z.; KREBS, A. S. J. Discussão da aplicação do método do IQI na avaliação da qualidade das águas da região carbonífera de Santa Catarina. **Revista Tecnologia e Ambiente**, v. 2, p. 31-52, 1996.

ANDERSON, R.; CHAPMAN, N. B. **Sample Pretreatment and Separation**. Thames Polytechnic, London, 1991.

BARROS, D. S. A. M.; ARROYO, A. P.; CARDOSO FILHO, L.; AGUIAR SOUZA, F. E.; SILVA, A. E. Remoção de Metais Pesados por Adsorção / Troca Iônica. **V Seminário Iberoamericano de Catálise para a Proteção Ambiental**, UEM - Maringá, 8 a 11 maio, 2000.

BASSI, R.; PRASHER, S. O.; SIMPSON, B. K. Removal of selected metal ions from aqueous solutions using chitosan flakes. **Separation Science And Technology**, v. 35, p. 547-560, 2000.

BORM, P. J. A. Toxicity and health hazards of coal fly ash (CFA). A review of data and comparison to coal mine dust. **The Annals of Occupational Hygiene**, v. 4, p. 659-676, 1997.

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). 4 ed. Resoluções CONAMA 1984 – 1991, Brasília, 1992.

COSTA, C. A.; SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. **Remoção de metais pesados por sorção em subproduto do beneficiamento do carvão**. Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRS – RS, 2000.

EWING, G. W. **Métodos Instrumentais de Análise Química**. Tradução de Aurora Giora Albanese e Joaquim Teodoro de Souza Campos. São Paulo: Edgard Blucher, 1993.

FÁVERE, V. T.; LAUS, R.; LARANJEIRA, M. C.; MARTINS, A. O.; PEDROSA, R. C. Use of chitosan microspheres as remedial material for acidity and iron (III) contents of coal mining wastewaters. **Environmental Technology**, v. 25, 2004 (no prelo).

FÁVERE, V. T. **Adsorção de íons Cu (II), Cd (II), Ni (II), Pb(II) e Zn (II) pelo biopolímero quitina, quitosana e pelas quitosanas modificadas**. 1994. 154 f. Tese (Doutorado em Química) Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

HOESCHELE, J. D.; TURNER, J. E.; ENGLAND, M. W. Inorganic concepts relevant to metal-binding, activity, and toxicity in biological system. **Science of The Total Environment**, v. 109, p. 477-492, 1991.

JOSUÉ, A. **Desenvolvimento de um novo sistema de microencapsulação de fármacos a partir da quitosana para uso oral**. 2002. 143 f. Tese (Doutorado em Química) Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

JUANG, R. S.; SHIAU, R. C. Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration. **Journal of Membrane Science**, v. 165, p. 159-167, 2000.

KIMURA, I. Y. **Remoção de corantes reativos contendo grupos vinilsulfona e triazina por adsorção e coagulação / floculação com quitosana**. 2001. 200 f. Tese (Doutorado em Química) Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

LAUS, R.; MARTINS, A. O.; FAVERE, V.; LARANJEIRA, M. C. Remoção da acidez e ferro(III) em efluentes de drenagem ácida de carvão mineral utilizando microesferas e quitosana. **X Encontro de Química da Região Sul – Química & Indústria: Conhecimento e Qualidade de Vida**. v.único, p.169-169, 2002.

LEE, S-T.; MI, F-L.; SHEN, Y-J.; SHYU, S-S. Equilibrium and kinetic studies of copper(II) ion uptake by chitosan-tripolyphosphate chelating resin. **Polymer**, v. 42, p. 1879-1892, 2001.

MATHUR, N. K.; NARANG. C. K. Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals. **J. of Chem. Educ.** v. 67, p. 938-942, 1990

MUZZARELLI, R. A. A. **Chitin**. 1 ed. Oxoford, England, Pergamon Press, Ltda, 1977.

OWENS, J. W.; SWANSON, S. M.; BIRKHOLZ, D. A. Environmental monitoring of bleached kraft pulp mill chlorophenolic compounds in a northern canadian river system. **Chemosphere**, v. 29, n. 1, p. 89-109, 1994.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6 ed., Editora LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., Rio de Janeiro, 2000.

SKOOG, A. D.; HOLLER, J. F.; NIEMAN, A. T. **Princípios da Análise Instrumental**. Editora Oficial da Sociedade Brasileira de Química. 5 ed., p. 704 - 706, 2002.

STEPHENSON, J. R.; DUFF, J. S. Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent – removal. **Wat. Res.**, v. 30, n. 4, p. 781-792, 1996.

TEIXEIRA, E. C. Meio Ambiente e Carvão: Impactos da exploração e utilização - Cadernos de Planejamento e Gestão Ambiental - nº 2. Porto Alegre, 2002.

TSENG, R. L.; WU, F. C.; JUANG, R. S. Pore Structure and metal adsorption ability of chitosan prepared from fishery wastes. **J. Environ. Sci. Health.**, v. A34, n. 9, p. 1815 – 1828, 1999.